

Kitar Voltametri Pengelektroenapan Timah dan Timah Sulfida di atas Titanium dalam Larutan Akueous

Zulkarnain Zainal, Mohd Zobir Hussein dan Khanisah Abdul Rashid

Jabatan Kimia

Fakulti Sains dan Pengajian Alam Sekitar

Universiti Pertanian Malaysia

43400 UPM Serdang, Selangor Darul Ehsan, Malaysia

Received 12 January 1994

ABSTRAK

Sn boleh diendapkan di atas elektrod Ti dari larutan akueous SnCl_2 . Kitar voltametri menunjukkan Sn dapat diendapkan pada lebihan keupayaan sekurang-kurangnya 0.06 V dari keupayaan keseimbangan. SnS pula didapati dapat diendapkan dari larutan akueous campuran SnCl_2 dan tiosulfat pada keupayaan lebih positif daripada -0.5 V terhadap SCE. Kewujudan puncak perlucutan yang kecil menunjukkan enapan mengandungi unsur Sn. Adalah dijangka stoikiometri enapan dapat dihampiri dengan kawalan keupayaan dan komposisi larutan.

ABSTRACT

Cyclic voltammetry showed that Sn can be deposited on Ti electrode from aqueous solution containing SnCl_2 at overpotential of at least 0.06 V. SnS can also be electrodeposited from the mixture of aqueous solution of SnCl_2 and thiosulphate at potential greater than -0.5V vs SCE. The existence of small stripping peak marked Sn element content in the deposit. The stoichiometry of the deposit may be approached by controlling the deposition potential and solution composition.

Kata kunci: kitar voltametri, pengelektroenapan, SnS, akueous

PENDAHULUAN

Akhir-akhir ini usaha sedang giat dijalankan bagi mencari bahan baru untuk penukaran tenaga dan kegunaan optoelektronik. Di antara yang menjadi tumpuan ialah logam kalkogenida yang telah dibuktikan mempunyai sifat-sifat semikonduktor dan berpotensi untuk digunakan sebagai peranti foto-voltan. Banyak kajian telah dijalankan ke atas sebatian-sebatian II-VI seperti kadmium dan zink kalkogenida (Baranski *et al.* 1981; Skyllas Kazacos 1983; Preusser dan Cocivera 1988; Lockhande *et al.* 1989). Sebahagian besar dari sebatian ini disintesis dengan menggunakan teknik vakum.

Masa depan bahan-bahan ini bergantung kepada keupayaan untuk mengeluarkannya dalam bentuk lapisan nipis pada harga yang berpatutan. Pengelektroenapan menyediakan satu kaedah alternatif yang mudah dan murah bagi penyediaan lapisan nipis. Tambahan pula ia memungkinkan penganapan dilakukan ke atas permukaan yang luas daripada beberapa cm^2 hingga kepada m^2 . Meskipun kontaminasi bahan yang terhasil merupakan

masalah utama, berbanding dengan teknik vakum kaedah ini lebih mudah di kawal dan tidak melibatkan penggunaan bahan-bahan kimia organologam yang toksik (Krishnan Rajeshwar 1992).

Dalam pada itu kajian ke atas sebatian IV-VI seperti timah kalkogenida agak kurang dilakukan. Kajian yang telah dijalankan kebanyakannya menggunakan medium organik disebabkan sulfur sukar melarut dalam air (Engelken *et al.* 1986; Mishra *et al.* 1989). Keadaan ini menyukarkan pengendalian dan stoikiometri bahan yang terhasil pula sukar dikawal. Hasil yang diperolehi biasanya kaya dengan logam. Tambahan pula pengelektroenapan perlu dilakukan pada suhu yang agak tinggi 70 - 100°C untuk mendapat amaun sulfur yang mencukupi dalam larutan dan meningkatkan kadar tindak balas.

Walau bagaimana pun adalah tidak mustahil untuk menggunakan medium akueous pada suhu bilik dalam pengenanapan timah kalkogenida (SnX). Ini dapat dilakukan dengan menggunakan suatu punca sulfur yang larut dalam air. Secara umum tindak balas yang berkaitan bolehlah diwakilkan seperti berikut:



di mana [X] adalah bahan yang mana dengan tindak balas pada keadaan tertentu boleh menghasilkan kalkogenida di dalam air atau pun boleh bertindak balas pada permukaan elektrod untuk menghasilkan logam kalkogenida. Manakala [Z] merupakan hasil-hasil lain dalam larutan daripada tindak balas tersebut.

Bagi kes SnS, koloid sulfur boleh diperolehi daripada penguraian tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) dalam keadaan berasid.



Dalam keadaan ini pH perlu dikawal dengan berhati-hati supaya larutan tidak menjadi berkeladak akibat terlalu banyak sulfur terhasil dalam larutan dan mengganggu proses pengelektroenapan.

BAHAN DAN KAEDAH

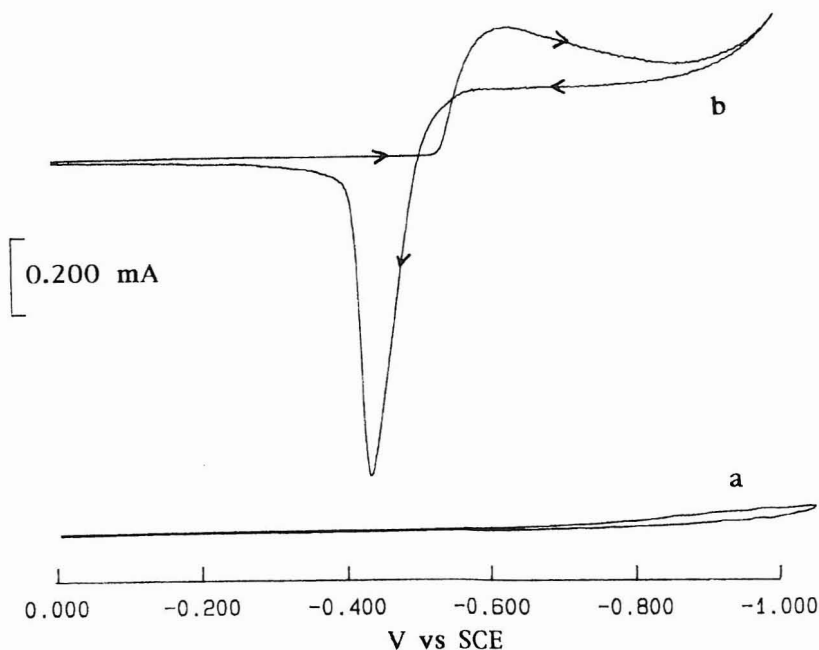
Proses pengelektroenapan dilakukan ke atas elektrod titanium dengan luas permukaan aktif lebih kurang 0.25 cm². Elektrod dirawat di dalam asid sulfurik 5 M selama 10 minit dan kemudian dibilas dengan air suling ternyahion hingga bersih sebelum digunakan. Larutan pengelektroenapan terdiri dari KCl sebagai elektrolit penyokong, 0.01 M SnCl₂ dan 0.01 M Na₂S₂O₃. Asid hidroklorik 1 M ditambahkan titik demi titik untuk menyesuaikan larutan kepada pH yang dikehendaki.

Semua keupayaan diukur relatif kepada suatu rujukan iaitu elektrod

kalomel tepu (S.C.E). Manakala elektrod Pt digunakan sebagai elektrod lawan. Kitar voltametri dilakukan dengan menggunakan peralatan EG & G, Princeton Applied Research VersaStat yang dikawal oleh perisian Electrochemical Analysis Model 270.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Kajian ini dimulakan dengan melakukan kitar voltametri bagi memastikan keupayaan yang sesuai untuk pengelektroenan dan keupayaan di mana lapisan yang terenal mengalami perlucutan. Kitar voltametri dilakukan buat permulaannya terhadap campuran larutan 0.01 M SnCl_2 dan 0.1 M KCl (*Rajah 1*). Persilangan garis semasa pengimbasan ke hadapan dan garis pengimbasan ke belakang pada -0.56 V terhadap SCE serta puncak perlucutan yang simetri merupakan ciri bagi tindak balas penganapan pada permukaan elektrod.

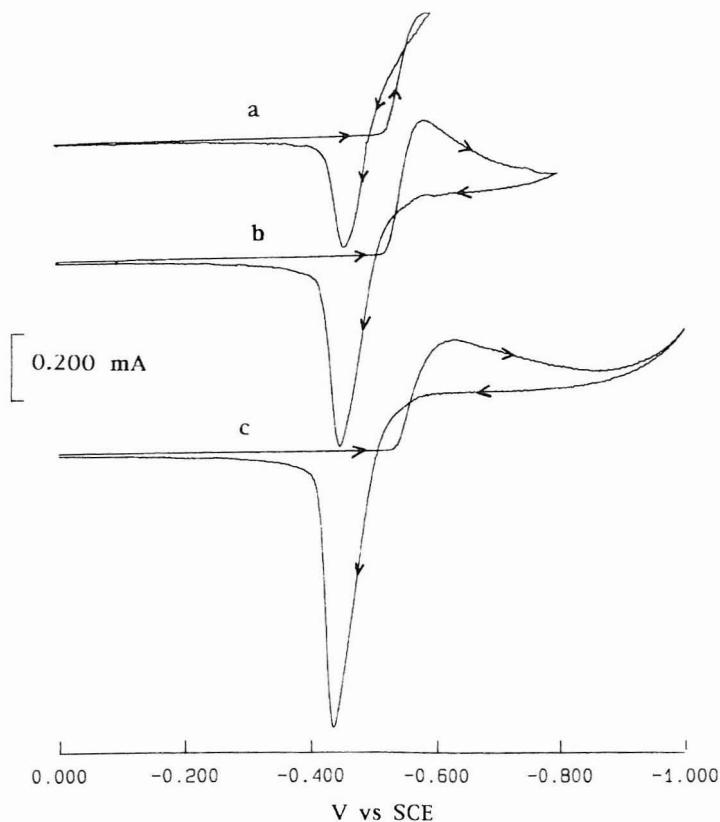


Rajah 1: Kitar voltametri pada elektrod titanium pada pH 1.5 untuk (a) larutan 0.1 M KCl; (b) campuran larutan 0.1 M KCl dan 0.01 M SnCl_2

Keupayaan yang lebih tinggi dari keupayaan penurunan Sn^{2+} (lebih keupayaan) semasa pengimbasan ke hadapan perlu bagi pembentukan nukleus Sn yang stabil secara termodinamik di atas permukaan Ti. Walau bagaimana

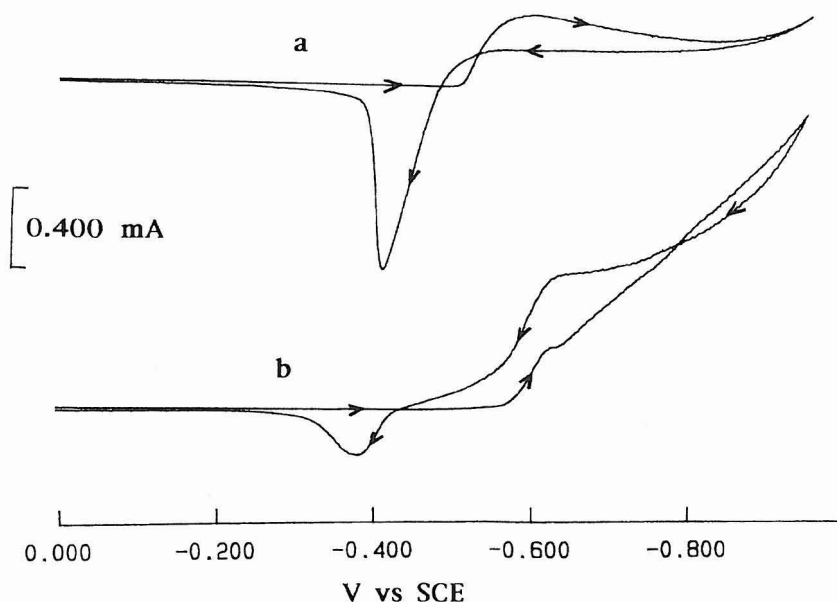
pun semasa pengimbasan ke belakang tindak balas berlaku di atas permukaan Sn yang terbentuk semasa pengimbasan ke hadapan. Dengan itu pengesanan berlaku sehingga keupayaan keseimbangan tercapai pada titik persilangan kedua-dua garis pengimbasan ke hadapan dan ke belakang, -0.51 V terhadap SCE. Ini menunjukkan bahawa lebih keupayaan sekurang-kurangnya 0.06 V diperlukan bagi pengelektroenan timah di atas elektrod titanium.

Manakala puncak perlucutan yang terbentuk sebaik sahaja pengimbasan ke belakang melewati titik keseimbangan pula menggambarkan amaun Sn yang telah terenalap pada permukaan elektrod. Ini jelas terbukti apabila kitar voltametri dilakukan pada beberapa had keupayaan negatif seperti yang ditunjukkan dalam *Rajah 2*. Nilai maksimum arus perlucutan berkurangan apabila had keupayaan negatif diturunkan. Ini kerana lebih banyak Sn yang terenalap pada permukaan elektrod semasa pengimbasan ke hadapan dan pengimbasan ke belakang sebelum titik keseimbangan pada had negatif yang lebih tinggi.



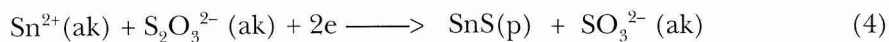
Rajah 2: Kitar voltametri bagi campuran larutan 0.1 M KCl dan 0.01 M SnCl_2 pada beberapa had keupayaan negatif (a) 0.6 V; (b) 0.8 V; (c) 1.0 V vs SCE.

Apabila $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ di tambahkan ke dalam larutan SnCl_2 , perubahan pada kitar voltametri amat ketara sekali (*Rajah 3*). Nilai arus katod adalah lebih besar berbanding dengan arus katod bagi kitar voltametri SnCl_2 . Manakala puncak perlucutan pula adalah lebih kecil dan teranjak kepada keupayaan yang lebih positif. Titik keseimbangan bagi sistem ini adalah pada -0.44 V terhadap SCE. Persilangan garis pengimbasan ke hadapan dan garis pengimbasan ke belakang berlaku pada jarak yang lebih jauh dari titik keseimbangan iaitu pada -0.79 V terhadap SCE.



Rajah 3: Kitar voltametri dalam campuran larutan (a) 0.1 M KCl dan 0.01 M SnCl_2 ; (b) 0.01 M KCl, 0.01 M SnCl_2 dan 0.01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

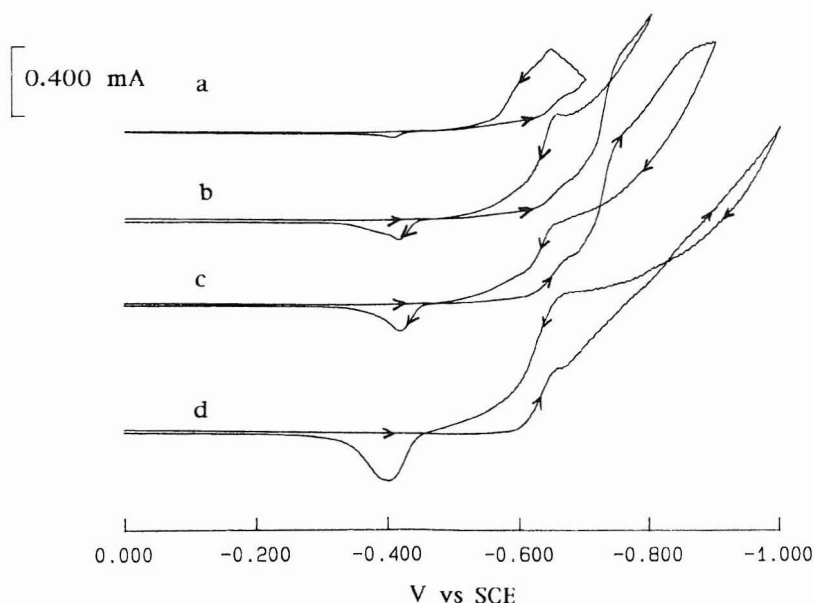
Kesemua perkara ini menggambarkan proses yang berlainan berlaku pada permukaan elektrod. Adalah dijangkakan tindakbalas berikut berlaku walaupun mekanisma terperinci belum dapat diramalkan.



Seperti juga kes SnCl_2 , lebihan keupayaan untuk pengenanap adalah lebih tinggi semasa pengimbasan ke hadapan disebabkan proses berlaku di atas permukaan titanium. Tetapi semasa pengimbasan ke belakang, tindak balas berlaku di atas permukaan bahan yang terenap. Jelas bahawa nilai lebihan keupayaan yang lebih tinggi diperlukan dalam kes ini berbanding pengenanap

Sn sahaja. Puncak perlucutan yang lebih kecil meskipun nilai arus katod besar pula menunjukkan sebahagian besar dari bahan yang telah terbentuk itu tidak dikeluarkan balik dari permukaan. Ini mungkin disebabkan oleh pembentukan SnS yang stabil pada permukaan Ti dan tidak dapat dibalikkan semula kepada Sn^{2+} dan sulfur dalam larutan. Sementara kehadiran puncak perlucutan yang kecil menunjukkan kehadiran unsur Sn semasa pengimbasan ke hadapan dan bercampur dengan SnS.

Dengan melakukan pengimbasan pada had keupayaan negatif yang lebih rendah puncak perlucutan dapat dikecilkan (*Rajah 4*). Adakah dijangkakan pada keupayaan yang lebih kecil, amaun unsur Sn dalam enapan dapat dikurangkan. Ini menunjukkan stoikiometri enapan dapat didekati dengan melakukan pengenapan pada keupayaan yang lebih rendah selain daripada mengawal komposisi larutan.



Rajah 4: Kitar voltametri bagi campuran larutan 0.01 M KCl, 0.01 M SnCl₂ dan 0.01 M Na₂S₂O₃ pada beberapa had keupayaan negatif (a) -0.7 V; (b) -0.8 V; (c) -0.9 V; (d) -1.0 V vs SCE.

KESIMPULAN

Kajian voltametri menunjukkan kemungkinan untuk melakukan pengelektroenanapan SnS dengan menggunakan larutan akueus. Perubahan yang ketara berlaku dalam voltametri SnCl₂ dan voltametri campuran SnCl₂ dan tiosulfat. Ini disebabkan proses yang berbeza berlaku. Dalam kes SnCl₂,

saiz puncak perlucutan menggambarkan amalan Sn yang terenal. Sementara bagi campuran SnCl_2 dan tiosulfat, puncak perlucutan boleh memberikan gambaran tentang stoikiometri bahan jika pengelektroenan dilakukan pada keupayaan tertentu. Kajian masih diteruskan terutamanya dalam men- cirikan hasil pengelektroenan yang diperolehi dengan menggunakan kaedah-kaedah pencirian piawai seperti XRD dan EDAX.

PENGHARGAAN

Kami ingin merakamkan penghargaan kepada IRPA kerana membiayai projek ini dibawah gran projek (2-07-05-009-J02).

RUJUKAN

- BARANSKI, A.S., W.R. FAWCETT, A.C. McDONALD, R.M. DE NOBRIGA and J.R. MACDONALD. 1981. The structural characterization of cadmium sulfide films grown by cathodic electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* **128**: 963-968.
- ENGELKEN, R., A.K. BERRY, T.P. VAN DOREN, J.L. BOONE and A. SHAHNAZARY. 1986. Electrodeposition and analysis of tin selenide films. *J. Electrochem. Soc.* **133**: 581-585.
- KRISHNAN RAJESHWAR. 1992. Electrosynthesized thin films of group II-IV compound semi-conductors, alloys and superstructures. *Adv. Mater.* **4**: 23-28.
- LOCKHANDE, C.D., M.S. JADHAV and S.H. PAWASR. 1989. Electrodeposition of ZnS films from an alkaline bath. *J. Electrochem. Soc.* **136**: 2756-2757.
- MISHRA, K., K. RAJESHWAR, A. WEISS, M. MURLEY, R.D. ENGELKEN, M. SLAYTON and H.E. MCCLOUD. 1989. Electrodeposition and characterization of tin sulphide films. *J. Electrochem. Soc.* **136**: 1915-1923.
- PREUSSER, S. and M. COCIVERA. 1988. Mechanism for electrodeposition of CdS using triphenylstilbine sulfide. *J. Electroanal. Chem.* **252**: 139-149.
- SKYLAS KAZACOS, M. 1983. Electrodeposition of CdSe and CdSe+CdTe thin films from cyanide solution. *J. Electroanal. Chem.* **148**: 233-239.